

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-41106

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 B 37/08

識別記号

庁内整理番号

A 7433-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-193781

(22)出願日 平成6年(1994)7月27日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 亀山 博

東京都北区志茂3-17-1-102

(72)発明者 関口 忠雄

埼玉県浦和市辻5-9-26-302

(72)発明者 佐藤 亮

東京都保谷市下保谷2-7-21-205

(54)【発明の名称】 低粘度キトサン及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、甲殻類の甲皮及び脱タンパクされた甲殻類の甲皮又は200mPa・c以上の粘度を有するキチンを50℃以上の希酸水溶液で処理することで100mPa・c以下の低粘度キチンを得、更に脱アセチル化することを特徴とする酸化剤、還元剤及びキトサン分解酵素を実質的に含まない100mPa・c以下の低粘度キトサン及びその製造方法

【効果】酸、アルカリ以外の他薬剤を一切使用しないので、安価で極めて安全性の高い低粘度キトサンが容易に製造できることにより、特に食品用として、他に工業用、医療用とあらゆる分野での応用展開が可能となる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化剤、還元剤、及びキトサン分解酵素を実質的に含まないことを特徴とする低粘度キトサン

【請求項2】 粘度が5～50mPa・c以下である請求項1記載の低粘度キトサン

【請求項3】 脱アセチル化度が85%以上である請求項1記載の低粘度キトサン

【請求項4】 100mPa・c以下の低粘度キチンを濃アルカリ水溶液で脱アセチル化し、100mPa・c以下の低粘度キトサンを得ることを特徴とする請求項1記載の低粘度キトサンの製造方法

【請求項5】 低粘度キトサンの脱アセチル化度が85%以上である請求項4記載の製造方法

【請求項6】 100mPa・c以下の低粘度キチンとして、甲殻類の甲皮、脱タンパクされた甲殻類の甲皮または200mPa・c以上の粘度を有するキチンを50℃以上の希酸水溶液で処理して得られる100mPa・c以下の低粘度キチンを用いる請求項4記載の低粘度キトサンの製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】キチン及びキトサンは難消化性により食物繊維の効果が期待されている。中でもキトサンは多くのアミノ基をもつことにより、消化管内で胆汁酸を吸着し、血清コレステロール低下作用を示すことから、今後キトサンは降コレステロール作用を活用した機能性食品への応用が期待されている。又、低分子化したキトサンの中である特定の分子量を有するものが抗菌力を示したり、抗癌活性が認められている。今後は、工業用、医療用、食品用とあらゆる分野での応用が展開され、安価で安全性の高い低粘度キトサンが望まれている。本発明は低粘度キトサン及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の低粘度キチン及び低粘度キトサンの製造は、甲殻類の甲皮等を加温希アルカリで除タンパクした後、常温で塩酸水溶液で脱カルシウム処理してキチンを得、キチンを強アルカリ中90～120℃で脱アセチル化してキトサンを製造した後、得られたキトサンを過酸化水素、過ホウ酸ソーダ等の酸化剤、又は、アスコルビン酸等の還元剤で処理する方法、及び、キトサンを分解する酵素例えばプロテアーゼ、ババイン等のタンパク分解酵素、セルラーゼ等の糖分解酵素あるいはキチナーゼ、キトサナーゼ等の酵素（これらを総称してキトサン分解酵素という）で処理して低粘度キチン及び低粘度キトサンを製造する方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、酸化剤や還元剤及び酵素で処理する方法は、生産効率が悪い上に、得られたキトサン中にそれらの薬剤が含まれるため、その

2

安全性が疑問視されている。特に、食品用としての製造方法としては好ましくなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは種々検討した結果、甲殻類の甲皮及び脱タンパクされた甲殻類の甲皮又は200mPa・c以上の粘度を有するキチンを50℃以上の希酸水溶液で処理することで100mPa・c以下の低粘度キチンが得られることおよび得られた低粘度キチンを脱アセチル化処理することで100mPa・c以下の低粘度キトサンが得られることを見いだした。本発明は、酸及びアルカリ処理のみで容易に得られるので生産効率高く、しかも、酸化剤、還元剤、及びキトサン分解酵素等を一切使用していないので極めて安全性の高い製造方法である。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。即ち、本発明は実質上、酸化剤、還元剤及びキトサン分解酵素を含まないことを特徴とする低粘度キトサン及びその製造方法に関する。

【0005】より詳しくは、本発明の低粘度キトサンは、甲殻類の甲皮及び脱タンパクされた甲殻類の甲皮又は200mPa・c以上の粘度を有するキチンを50℃以上の希酸水溶液で処理して得られる100mPa・c以下の低粘度キチンを濃アルカリ水溶液で脱アセチル化し、100mPa・c以下の低粘度キトサンとすることにより得ることができる。

【0006】本発明における原材料の甲殻類の甲皮及び脱タンパクされた甲殻類の甲皮及びキチンとしては、蟹、シャコ、海老、オキアミ等を原料とし、それを希アルカリ水溶液で脱蛋白して得るか、更に希酸で脱カルシウムすることによって得られる。その粒度及び甲殻類の種類は特に限定するものではない。又、甲殻類の甲皮等を先に脱カルシウム処理した後、脱タンパク処理しても同様に得られるが製造上脱タンパク処理して脱カルシウム処理の方が好ましい。

【0007】本発明の原料である低粘度キチンを得るための希酸水溶液での処理温度は50℃以上でよいが、60℃以上が好ましい。又、処理時間は使用する原材料の粒度及びカルシウム含有量により異なるが、0.5～10時間でよいが、生産効率上1～3時間程度が好ましい。処理温度が高い程、また処理時間が長い程、また希酸濃度が高い程、低粘度のものが得られる。

【0008】希酸水溶液としては、希酸水溶液であれば塩酸、硝酸、酢酸、硫酸、炭酸、蔞酸等いずれても良いが希塩酸水溶液が好ましい。酸の濃度は2～15w/w%、好ましくは3～10w/w%程度がよい。又、その量は、原材料の甲殻類の甲皮等が浸る量であれば特に制限は無いが、5～20倍程度が好ましい。

【0009】希酸水溶液での処理後の水洗は充分に洗浄することが望ましい。なぜなら、洗浄が不十分な場合、更に分子量又は粘度が低下して分子量又は粘度のコントロールが不安定になるからである。又、この乾燥条件の

みでの低分子化又は低粘度化の可能性はあるが物性の変動が激しく実用的ではない。

【0010】低粘度のキトサンを得るには、低粘度キチンを使用すればよく、脱アセチル化反応温度と反応時間は、特に制限されないが通常50～120℃、好ましくは80℃～120℃より好ましくは90℃～120℃の範囲の温度で、1～25時間反応させると好ましい。

【0011】脱アセチル化剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液などがあげられるが、水酸化ナトリウムが好ましい。反応時のアルカリ濃度は30～60w/w%、好ましくは45～55w/w%程度がよい。又、その量は、キチンが浸る量であれば特に制限は無いが、1.0～3.0倍程度が好ましい。

【0012】このようにして得られる本発明の低粘度キトサンの平均分子量としては、数万～数十万であり、また、粘度としては、100mPa・c以下であり、好ましくは5～50mPa・cである。好ましい脱アセチル化度は80%以上、より好ましくは85%以上である。

【0013】以上から本発明の低粘度キチン及び低粘度キトサンの製造方法は実質上、酸化剤、還元剤、酵素等を一切含まない極めて安全な実用性の高いものである。尚、ここで用いるキトサンの平均分子量の測定方法及びキチン又はキトサンの粘度の測定方法は下記の通りである。又、脱アセチル化度の測定は、ポリビニル硫酸カリウム溶液によるコロイド滴定法を採用した。

【0014】【キチン粘度の測定方法】300mlビーカーに乾燥キチン試料0.6gを正確に採取し、溶解液（ジメチルアセトアミド100：8塩化リチウム）300gを加えて24時間攪拌溶解する。試料溶液の温度を30±0.5℃に保持し、B型粘度計を用いて30回転で回転粘度（mPa・c）を測定する。

【0015】【キトサン粘度の測定方法】300mlビーカーに乾燥キトサン試料1.5gを正確に採取し、純水297gを加えて攪拌し試料を分散した後、酢酸1.5gを添加して2時間攪拌溶解する。試料溶液の温度を20±0.5℃に保持し、B型粘度計を用いて30回転で回転粘度（mPa・c）を測定する。

【0016】【キトサン平均分子量の測定方法】プルラン分子量標準を用い検量線を作成する。キトサンを溶離

*液で溶解した溶液の分子量を測定する。カラムは水素GPCカラムを用いた。

【0017】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】実施例1

脱タンパクされた2～8メッシュのズワイ蟹の殻100gを、5w/w%塩酸600gに投入し50℃で5時間攪拌して脱カルシウム処理した。得られたキチンを濾過し、充分水洗して乾燥しキチン23.6gを得た。得られたキチンの粘度は63mPa・cであった。

【0019】実施例2

10～20メッシュのズワイ蟹の乾燥殻200gを、6w/w%塩酸1.3kgに投入し70℃で1.0時間攪拌して脱カルシウム処理した。得られたキチンを8%水酸化ナトリウムで80℃で2時間脱タンパク処理した後、濾過し、充分水洗して乾燥しキチン41.0gを得た。得られたキチンの粘度は34mPa・cであった。

【0020】実施例3

脱タンパクされた10～20メッシュのズワイ蟹の殻100gを、9w/w%塩酸600gに投入し70℃で3時間攪拌して脱カルシウム処理した。得られたキチンを濾過し、充分水洗して乾燥しキチン24.2gを得た。得られたキチンの粘度は13mPa・cであった。

【0021】実施例4

粘度800mPa・cの未粉碎キチン100kgを、3w/w%塩酸600kgに投入し60℃で2時間攪拌して再脱カルシウム処理した。得られたキチンを濾過し、充分水洗して乾燥しキチン99.2kgを得た。得られたキチンの粘度は39mPa・cであった。

【0022】実施例5

実施例1～4で得られた乾燥キチンを各5gずつ採取し、50w/w%水酸化ナトリウム溶液120gを加えて110℃で3時間反応して脱アセチル化した。得られたキトサンを濾過、水洗、乾燥し、キトサンを得た。得られたキトサンの重量、脱アセチル化度及び粘度は表1の通りであった。

【0023】

【表1】

表1

実施例No	キチン粘度 (mPa・c)	脱アセチル化度 (%)	キトサン重量 (g)	キトサン粘度 (mPa・c)	キトサン平均分子量
1	63	93.6	39.8	31	28万
2	34	94.7	39.4	18	15万
3	13	94.9	39.9	6	5万
4	39	92.0	40.5	20	18万

【0024】実施例6

実施例1～4で得られた低粘度キチンを各5gずつ採取し、45w/w%水酸化ナトリウム溶液150gを加え

て90℃で12時間反応して脱アセチル化した。得られたキトサンを濾過、水洗、乾燥し、キトサンを得た。得られたキトサンの重量、脱アセチル化度及び粘度は表2

の通りであった。

【0025】

*【表2】

*

表2

実施例No	キチン 粘度 (mPa・c)	脱アセチル化度 (%)	キトサン重量 (g)	キトサン粘度 (mPa・c)	キトサン平均分子量
1	63	94.3	39.6	62	58万
2	34	95.0	39.5	37	33万
3	13	95.9	39.0	22	19万
4	39	94.0	40.8	41	38万

【0026】実施例7

実施例1～4で得られたキチンを各10gずつ採取し、
48w/w%水酸化ナトリウム溶液200gを加えて6
5℃で20時間反応して脱アセチル化した。得られたキ
トサンを濾過、水洗、乾燥し、キトサンを得た。得られ※

10※たキトサンの重量、脱アセチル化度及び粘度は表3の通
りであった。

【0027】

【表3】

表3

実施例No	キチン 粘度 (mPa・c)	脱アセチル化度 (%)	キトサン重量 (g)	キトサン粘度 (mPa・c)	キトサン平均分子量
1	63	89.3	39.9	84	71万
2	34	90.5	39.3	69	64万
3	13	91.2	39.6	29	22万
4	39	88.0	40.2	53	46万

【0028】本発明によれば、酸化剤・還元剤及びキト
サン分解酵素を一切含まない安全性の高い低粘度キトサ

ンが効率良く得られ、特に食品用等のあらゆる分野での
応用展開が可能となる。